

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B)

(11) 特許出願公告番号

特公平4-59267

(24) (44) 公告日 平成4年(1992)9月21日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 4 B	35/49			
H O 1 B	3/12	3 3 8		
H O 1 L	41/187			

発明の数 1

(全4頁)

(21) 出願番号 特願昭60-100231

(22) 出願日 昭和60年(1985)5月10日

(65) 公開番号 特開昭61-256775

(43) 公開日 昭和61年(1986)11月14日

(71) 出願人 000000623

村田製作所 (株)

\*

(72) 発明者 樋口 之雄

\*

(72) 発明者 勝部 正嘉

\*

(74) 代理人 代理人コード : 8866

(54) 【発明の名称】 高周波用誘電体磁器組成物

1

【特許請求の範囲】 次の頁からクレームは始まります。

2

## 【特許請求の範囲】

1  $\text{TiO}_2$  22～43重量%、 $\text{ZrO}_2$  38～58重量%、 $\text{SnO}_2$  9～26重量%を主成分とし、これに $\text{ZnO}$ を7重量%以下、 $\text{NiO}$ を10重量%以下、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を7重量%以下添加含有してなる高周波用誘電体磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において高誘電率で高いQ値を有する高周波用誘電体磁器組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体磁器は誘電体共振器やMIC用誘電体基板等に広く利用されている。

従来、この種の誘電体磁器として例えば $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{SnO}_2$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{NiO}$ 系の材料が知られている（特公昭55-34526号公報）。

しかしながら上記材料のQ値は、1GHzで25000、4GHzで12000、7GHzで7000のレベルであった。そのため、例えば低い周波数（例えば800MHz）でハイパワーの回路の誘電体共振器等に使用しようとしても、発熱が大きくて温度不安定となつて使用することはできない。また、4G

Hzや10GHz近辺の誘電体共振器としてもQ値が低くて使用することができない場合がある。

そこで、 $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{SnO}_2$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{NiO}$ 系材料の $\text{ZnO}$ または $\text{NiO}$ の代わりに $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を添加することによつてQ値の改善を図つた高周波用誘電体磁器組成物が、特開昭58-51406号公報及び特開昭58-217465号公報にそれぞれ提案されている。前者における誘電体磁器組成物は、 $\text{TiO}_2$  22～43重量%、 $\text{ZrO}_2$  38～58重量%、 $\text{SnO}_2$  9～26重量%を主成分としてこれに $\text{ZnO}$ を7重量%以下、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を5重量%以下添加したものであり、後者のそれは、前者の $\text{ZnO}$ の代わりに $\text{NiO}$ を10重量%以下添加したものである。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

上記公報開示の材料においては、Q値は改善されるもののそれでも7GHzにおいて8000程度止まりである。また焼結性に更に改善の余地がある。

したがつてこの発明は、更にQ値及び焼結性の改善を図つた高周波用誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

## 〔問題点を解決するための手段〕

この発明の高周波用誘電体磁器組成物は、 $\text{TiO}_2$  22～43重量%、 $\text{ZrO}_2$  38～58重量%、 $\text{SnO}_2$  9～26重量%を主成分とし、これに $\text{ZnO}$ を7重量%

以下、NiOを10重量%以下、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を7重量%以下添加含有してなるものである。

上記した組成範囲に限定した理由は次のとおりである。即ち、TiO<sub>2</sub>が22重量%未満では誘電率(ε)が低下し、43重量%を越えると誘電率の温度係数(TC)が+側で大きくなり過ぎる。またZrO<sub>2</sub>が38重量%未満になり、あるいは58重量%を越えると誘電率の温度係数(TC)が+側で大きくなり過ぎる。またSnO<sub>2</sub>が9重量%未満では誘電率の温度係数(TC)が+側で大きくなり過ぎると共にQが低下し、26重量%を越えると誘電率の温度係数(TC)が-側で大きくなり過ぎる。

次に添加物の内、ZnOが7重量%を越えると誘電率及びQが低下し、NiOが10重量%を越える、あるいはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が7重量%を越えるとQが低下し、いずれも実用に供さなくなる。

【表】

〔実施例〕

以下、この発明を実施例に従って詳述する。

原料として高純度のTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、NiO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用い、第1表の組成比率の磁器が得られるように秤量し、16時間湿式混合した。次いで脱水、乾燥し、得られた混合原料を2500K g/cm<sup>2</sup>の圧力で直径12mm、厚み6mmの円板に成形した。引続き成形物を自然雰囲気中1350～1450℃の温度で4時間焼成して磁器試料を得た。

- 10 各磁器試料について25℃、7GHzにおける誘電率(ε)、Q及び共振周波数の温度係数(TC)の各電気的特性を測定し、その結果を第1表に表した。

第1表中\*印はこの発明の範囲外のものであり、それ以外は全てこの発明の範囲内のものである。

## 【表】

第1表の誘電率( $\epsilon$ )とQの値は誘電体共振法により測定したものである。またTCは共振周波数( $f_0$ )の温度変化率を表したもので、測定は+25℃～+85℃の温度範囲で測定した。

共振周波数( $f_0$ )の温度変化率[TC( $f_0$ )]は次式より求めたもので、誘電率( $\epsilon$ )の温度変化率[TC( $\epsilon$ )]と温度変化による磁器の線膨脹率( $\alpha$ )とからなっている。

$$TC(f_0) = 1/2 TC(\epsilon) - \alpha$$

また、試料番号16について結晶粒径及び抗折強度を測定したところ、結晶粒径5～10 $\mu$ m、抗折強度1200K $g/cm^2$ であり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有させることによつて結晶粒径が小さく、強度の大きい磁器が得られている。

尚、試料番号14、23については焼結が不可能であつたため、電気的特性の測定は行わなかつた。

比較のために、この発明にかかる試料番号16のものと、従来例のTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系のものについて、Qと周波数との関係を図面に示した。

なお、TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系の組成は次のものからなる。TiO<sub>2</sub>: 38重量%、ZrO<sub>2</sub>: 48重量%、SnO<sub>2</sub>: 14重量%からなる主成分に、ZnO: 1.0重量%、NiO: 0.5重量%加えたもの。

図から明らかなように、この発明によるものは低い周波数になるほどQの改善効果が大きい。

## 【発明の効果】

上述した実施例から明らかなようにこの発明においては、添加物をZnO-NiO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の3成分とすることにより、焼結性は安定し、かつ高Qの

ものが得られた。例えばQ値は、7GHz、TC $\approx$ 0で9000と、従来にない大きな値が得られた。

- 10 つまりこの発明の材料においては、結晶粒子が従来のものに比べて小さくかつ大きさが均一になつており、上記添加物系は結晶成長を均一に、かつ結晶内の格子不整の生成を抑制する効果を持つている。

- またこの発明の材料では、低い周波数になるほどQの改善効果が大きい。これは、低い周波数になるほどユニットが大型になるが、上記添加物系によつて焼結性が改善されて大型ユニットも均一に焼結したためである。例えば、この発明の材料のQ値は、1GHzで40000、4GHzで17000、7GHzで9000となつており、これは上述した従来のTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系材料のQ値に比べて、それぞれの周波数において60%増、42%増及び29%増となつている。

- それゆゑこの発明によれば、例えば自動車電話の基地局チャンネルフィルタ用誘電体共振器等の低周波数(例えば800MHz)で高パワーの分野への用途が拡大する。また、4GHz、10GHzの衛星放送用誘電体共振器等の高い周波数領域においても、これまでの超高Q材に比べればQは小さいものの、誘電率( $\epsilon$ )が38と大きいため、これまで使用できなかった分野への用途の拡大も期待できる。

## 【図面の簡単な説明】

図面は、この発明の実施例にかかる材料(試料番号16)と、従来例のTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系材料のQと周波数の関係を示す図である。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

## ⑪ 特許公報(B2) 平4-59267

⑫ Int. Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公告 平成4年(1992)9月21日  
 C 04 B 35/49 Z 7310-4G  
 H 01 B 3/12 338 9059-5G  
 H 01 L 41/187 7342-4M H 01 L 41/18 101 B  
 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高周波用誘電体磁器組成物

⑮ 特 願 昭60-100231

⑯ 公 開 昭61-256775

⑰ 出 願 昭60(1985)5月10日

⑱ 昭61(1986)11月14日

⑲ 発 明 者 樋 口 之 雄 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑳ 発 明 者 勝 部 正 嘉 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

㉑ 出 願 人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

㉒ 代 理 人 弁理士 山本 恵二

㉓ 審 査 官 井 出 隆 一

1

## ㉔ 特許請求の範囲

1  $\text{TiO}_2$  22~43重量%、 $\text{ZrO}_2$  38~58重量%、 $\text{SnO}_2$  9~26重量%を主成分とし、これに $\text{ZnO}$ を7重量%以下、 $\text{NiO}$ を10重量%以下、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を7重量%以下添加含有してなる高周波用誘電体磁器組成物。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において高誘電率で高いQ値を有する高周波用誘電体磁器組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体磁器は誘電体共振器やMIC用誘電体基板等に広く利用されている。

従来、この種の誘電体磁器として例えば $\text{TiO}_2$ — $\text{ZrO}_2$ — $\text{SnO}_2$ — $\text{ZnO}$ — $\text{NiO}$ 系の材料が知られている(特公昭55-34526号公報)。

しかしながら上記材料のQ値は、1GHzで25000、4GHzで12000、7GHzで7000のレベルであった。そのため、例えば低い周波数(例えば800MHz)でハイパワーの回路の誘電体共振器等に使用しようとしても、発熱が大きくて温度不安定となつて使用することはできない。また、4G

2

Hzや10GHz近辺の誘電体共振器としてもQ値が低く使用することができない場合がある。

そこで、 $\text{TiO}_2$ — $\text{ZrO}_2$ — $\text{SnO}_2$ — $\text{ZnO}$ — $\text{NiO}$ 系材料の $\text{ZnO}$ または $\text{NiO}$ の代わりに $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を添加することによつてQ値の改善を図つた高周波用誘電体磁器組成物が、特開昭58-51406号公報及び特開昭58-217465号公報にそれぞれ提案されている。前者における誘電体磁器組成物は、 $\text{TiO}_2$  22~43重量%、 $\text{ZrO}_2$  38~58重量%、 $\text{SnO}_2$  9~26重量%を主成分としてこれに $\text{ZnO}$ を7重量%以下、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を5重量%以下添加したものであり、後者のそれは、前者の $\text{ZnO}$ の代わりに $\text{NiO}$ を10重量%以下添加したものである。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

15 上記公報開示の材料においては、Q値は改善されるもののそれでも7GHzにおいて8000程度止まりである。また焼結性に更に改善の余地がある。

したがつてこの発明は、更にQ値及び焼結性の改善を図つた高周波用誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

## 〔問題点を解決するための手段〕

この発明の高周波用誘電体磁器組成物は、 $\text{TiO}_2$  22~43重量%、 $\text{ZrO}_2$  38~58重量%、 $\text{SnO}_2$  9~26重量%を主成分とし、これに $\text{ZnO}$ を7重量%

(2)

特公平4-59267

3

4

以下、NiOを10重量%以下、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を7重量%以下添加含有してなるものである。

上記した組成範囲に限定した理由は次のとおりである。即ち、TiO<sub>2</sub>が22重量%未満では誘電率( $\epsilon$ )が低下し、43重量%を越えると誘電率の温度係数(TC)が+側で大きくなり過ぎる。またZrO<sub>2</sub>が38重量%未満になり、あるいは58重量%を越えると誘電率の温度係数(TC)が+側で大きくなり過ぎる。またSnO<sub>2</sub>が9重量%未満では誘電率の温度係数(TC)が+側で大きくなり過ぎると共にQが低下し、26重量%を越えると誘電率の温度係数(TC)が-側で大きくなり過ぎる。

次に添加物の内、ZnOが7重量%を越えると誘電率及びQが低下し、NiOが10重量%を越える、あるいはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が7重量%を越えるとQが低下し、いずれも実用に供さなくなる。

〔実施例〕

以下、この発明を実施例に従って詳述する。

原料として高純度のTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、NiO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用い、第1表の組成比率の磁器が得られるように秤量し、16時間湿式混合した。次いで脱水、乾燥し、得られた混合原料を2500K $\phi$ /cm<sup>2</sup>の圧力で直径12mm、厚み6mmの円板に成形した。引続き成形物を自然雰囲気中1350~1450℃の温度で4時間焼成して磁器試料を得た。

各磁器試料について25℃、7GHzにおける誘電率( $\epsilon$ )、Q及び共振周波数の温度係数(TC)の各電気的特性を測定し、その結果を第1表に表した。

第1表中\*印はこの発明の範囲外のものであり、それ以外は全てこの発明の範囲内のものである。

第 1 表

試料 番号	主成分(重量%)			添加物(重量%)			特性		
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZnO	NiO	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\epsilon$	Q	TC( $\times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$ )
1*	20	56	24	1.0	0.2	0.5	33.0	6900	-12
2	22	52	26	2.0	5.0	5.0	31.4	7000	-11
3	22	58	20	3.0	6.0	7.0	28.6	5500	+31
4*	22	58	20	8.0	5.0	10.0	25.0	2400	+40
5	28	48	24	1.0	0.5	0.5	31.0	7800	-12
6	28	56	16	5.0	3.0	2.0	30.2	5800	+19
7*	32	52	16	0.5	20.0	1.0	28.7	2000	-6
8	32	52	16	2.0	3.0	3.0	30.8	7500	-2
9	32	52	16	2.0	10.0	5.0	30.0	5200	+1
10*	32	52	16	10.0	3.0	10.0	25.2	2500	-2
11	33	58	9	2.0	4.0	4.0	35.5	5000	+28
12	36	38	26	3.0	1.0	1.0	35.0	7600	+7
13	38	48	14	1.0	0.5	1.0	38.2	8200	+2
14*	38	48	14	10.0	20.0	6.0	焼結せず		
15*	40	36	24	1.0	0.5	0.5	40.5	5000	+80
16	40	39	21	0.5	0.2	1.0	38.0	9000	0
17	40	39	21	1.0	0.5	2.0	36.2	8800	-2
18*	40	39	21	2.0	20.0	7.0	24.6	2000	+8
19*	40	39	21	7.0	5.0	10.0	25.5	2600	-10
20	40	44	16	1.0	0.5	0.5	37.8	8500	+1
21	43	38	19	1.0	0.5	0.5	38.1	6800	+48
22	43	48	9	0.5	3.0	1.0	39.7	6500	+27

試料 番号	主成分(重量%)			添加物(重量%)			特性		
	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZnO	NiO	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ε	Q	TC(×10 <sup>-3</sup> /°C)
23*	43	48	9	0.5	20.0	8.0		焼結せず	
24	43	48	9	2.0	10.0	1.0	37.6	5100	+22
25*	43	48	9	10.0	10.0	8.0	32.2	2000	+24

第1表の誘電率(ε)とQの値は誘電体共振法により測定したものである。またTCは共振周波数(f<sub>0</sub>)の温度変化率を表したもので、測定は+25℃～+85℃の温度範囲で測定した。

共振周波数(f<sub>0</sub>)の温度変化率[TC(f<sub>0</sub>)]は次式より求めたもので、誘電率(ε)の温度変化率[TC(ε)]と温度変化による磁器の線膨張率(α)とからなっている。

$$TC(f_0) = \frac{1}{2} TC(\epsilon) - \alpha$$

また、試料番号16について結晶粒径及び抗折強度を測定したところ、結晶粒径5～10μm、抗折強度1200Kgf/cm<sup>2</sup>であり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有させることによって結晶粒径が小さく、強度の大きい磁器が得られている。

尚、試料番号14、23については焼結が不可能であつたため、電気的特性の測定は行わなかつた。

比較のために、この発明にかかる試料番号16のものと、従来例のTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系のものについて、Qと周波数との関係を図面に示した。

なお、TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系の組成は次のものからなる。TiO<sub>2</sub>: 38重量%、ZrO<sub>2</sub>: 48重量%、SnO<sub>2</sub>: 14重量%からなる主成分に、ZnO: 1.0重量%、NiO: 0.5重量%加えたもの。

図から明らかなように、この発明によるものは低い周波数になるほどQの改善効果大きい。

〔発明の効果〕

上述した実施例から明らかなようにこの発明においては、添加物をZnO-NiO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の3成分とすることにより、焼結性は安定し、かつ高Qの

ものが得られた。例えばQ値は、7GHz、TC≒0で9000と、従来にない大きな値が得られた。

つまりこの発明の材料においては、結晶粒子が従来のものに比べて小さくかつ大きさが均一になっており、上記添加物系は結晶成長を均一に、かつ結晶内の格子不整の生成を抑制する効果を持っている。

またこの発明の材料では、低い周波数になるほどQの改善効果が大きい。これは、低い周波数になるほどユニットが大型になるが、上記添加物系によつて焼結性が改善されて大型ユニットも均一に焼結したためである。例えば、この発明の材料のQ値は、1GHzで40000、4GHzで17000、7GHzで9000となっており、これは上述した従来のTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系材料のQ値に比べて、それぞれの周波数において60%増、42%増及び29%増となつている。

それゆゑこの発明によれば、例えば自動車電話の基地局チャンネルフィルタ用誘電体共振器等の低周波数(例えば800MHz)で高パワーの分野への用途が拡大する。また、4GHz、10GHzの衛星放送用誘電体共振器等の高い周波数領域においても、これまでの超高Q材に比べればQは小さいものの、誘電率(ε)が38と大きいため、これまで使用できなかった分野への用途の拡大も期待できる。

図面の簡単な説明

図面は、この発明の実施例にかかる材料(試料番号16)と、従来例のTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO-NiO系材料のQと周波数の関係を示す図である。



(8)

特公平 4-59267

(4)

特公 平 4-59267

